

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-270939

(43)Date of publication of application : 02.10.2001

(51)Int.Cl.

C08G 69/04

C08G 69/28

C08G 73/10

(21)Application number : 2000-087495

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY  
CORP

(22)Date of filing : 27.03.2000

(72)Inventor : ISHIHARA KAZUAKI  
YAMAMOTO TAKASHI

## (54) PREPARATION PROCESS OF AMIDE CONDENSATE FROM CARBOXYLIC ACID AND AMINE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a process to prepare a polyamide, a polyimide, and a polyamide-imide which are easy to purify after the reactions, especially an aromatic polyamide (an aramide), an aromatic polyimide, and an aromatic polyamide-imide which are said to be difficult to synthesize by a direct polycondensation, from a polycarboxylic acid and a polyamine by a direct polycondensation reaction with heating in a high yield without side reactions such as discoloring to black or the like.

**SOLUTION:** A polyamide, a polyimide, or polyamide-imide is obtained in a high yield by polycondensation reaction of an aromatic dicarboxylic acid, an aromatic tetracarboxylic acid or an aromatic tricarboxylic acid with an aromatic diamine in the presence of a polar solvent such as N-butylpyrrolidinone or the like or a mixed solvent of the polar solvent and a nonpolar solvent, using N-methyl-4-pyridium borate iodide and sodium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate as its polycondensation catalysts.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-270939  
(P2001-270939A)

(43) 公開日 平成13年10月2日(2001.10.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース(参考)
C 0 8 G 69/04		C 0 8 G 69/04	4 J 0 0 1
69/28		69/28	4 J 0 4 3
73/10		73/10	

審査請求 未請求 請求項の数35 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-87495(P2000-87495)

(22) 出願日 平成12年3月27日(2000.3.27)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 石原 一彰

愛知県江南市般若町東山78

(72) 発明者 山本 尚

愛知県名古屋市中昭和区山手通1丁目17番地の1

(74) 代理人 100107984

弁理士 廣田 雅紀

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルボン酸とアミンを用いたアミド縮合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 加熱による直接重縮合反応により、多価カルボン酸と多価アミンから、高収率でかつ黒色への変色を伴う等の副反応を併発することなく、反応後の精製が容易なポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、特に直接重縮合反応で合成することが困難とされる芳香族ポリアミド(アラミド)、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミドの製造方法を提供すること。

【解決手段】 芳香族ジカルボン酸、芳香族テトラカルボン酸又は芳香族トリカルボン酸と芳香族ジアミンを、N-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物とナトリウムテトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレートとを重縮合触媒とし、N-ブチルピロリジノン等の極性溶媒又は該極性溶媒と非極性溶媒との混合溶媒の存在下に重縮合反応させ、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドを高収率で得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボン酸とアミン、カルボン酸とアミンとアミノカルボン酸、又はアミノカルボン酸を、縮合触媒及び溶媒の存在下に反応させるアミド縮合物の製造方法において、縮合触媒としてN-アルキルピリジニウムホウ酸塩を用いることを特徴とするアミド縮合物の製造方法。

【請求項2】 カルボン酸とアミン、カルボン酸とアミンとアミノカルボン酸、又はアミノカルボン酸を、縮合触媒及び溶媒の存在下に反応させるアミド縮合物の製造方法において、縮合触媒としてN-アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩、又はそれらの反応物を用いることを特徴とするアミド縮合物の製造方法。

【請求項3】 N-アルキルピリジニウムホウ酸塩が、N-アルキルピリジニウムホウ酸のハロゲン化物であることを特徴とする請求項1又は2記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項4】 N-アルキルピリジニウムホウ酸塩が、N-メチルピリジニウムホウ酸塩であることを特徴とする請求項1～3のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項5】 N-メチルピリジニウムホウ酸塩が、N-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物であることを特徴とする請求項4記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項6】 テトラアリアルホウ酸塩が、テトラキス(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ酸塩であることを特徴とする請求項2～5のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項7】 テトラキス(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ酸塩が、テトラキス(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ酸のアルカリ金属塩又は銀塩であることを特徴とする請求項6記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項8】 カルボン酸とアミンとがそれぞれ多価カルボン酸と多価アミンであり、縮合物が縮合重合物であることを特徴とする請求項1～7のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項9】 縮合重合物が、ポリアミド、ポリイミド又はポリアミドイミドであることを特徴とする請求項8記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項10】 多価カルボン酸と多価アミンが、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、又は脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンのいずれかの組合せからなり、縮合重合物がポリアミドであることを特徴とする請求項8又は9記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項11】 芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、又は脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンのいずれかの組合せが、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミンであることを特徴とする請求項10記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項12】 芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミンとが、テレフタル酸とp-フェニレンジアミンであることを特徴とする請求項11記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項13】 芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、又は脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンのいずれかの組合せが、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンであることを特徴とする請求項10記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項14】 脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンとが、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンであることを特徴とする請求項13記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項15】 多価カルボン酸と多価アミンが、芳香族テトラカルボン酸と脂肪族ジアミンからなり、縮合重合物がポリイミドであることを特徴とする請求項8又は9記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項16】 多価カルボン酸と多価アミンが、芳香族トリカルボン酸と芳香族ジアミンからなり、縮合重合物がポリアミドイミドであることを特徴とする請求項8又は9記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項17】 溶媒が極性溶媒であることを特徴とする請求項1～16のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項18】 溶媒が、極性溶媒と非極性溶媒との混合溶媒であることを特徴とする請求項1～16のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項19】 極性溶媒と非極性溶媒との混合溶媒として、極性溶媒が30～50重量%混合されている混合溶媒を用いることを特徴とする請求項18記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項20】 極性溶媒が、N-メチルピロリジノン、N-ブチルピロリジノン、クレゾールから選ばれる1又は2以上の溶媒であることを特徴とする請求項17～19のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項21】 非極性溶媒が、トルエン、キシレン、メシチレン、ペンタメチルベンゼン、m-ターフェニルから選ばれる1又は2以上の溶媒であることを特徴とする請求項18～20のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項22】 反応が、脱酸素雰囲気下で行われることを特徴とする請求項1～21のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項23】 反応が、アルゴン雰囲気下で行われることを特徴とする請求項1～22のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

ド縮合物の製造方法。

【請求項24】 反応が、200～300℃で行われることを特徴とする請求項1～23のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項25】 反応が、150～200℃で行われることを特徴とする請求項1～23のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法。

【請求項26】 N-アルキルピリジニウムホウ酸塩を有効成分として含有することを特徴とするアミド縮合用触媒。

【請求項27】 N-アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩、又はそれらの反応物を有効成分として含有することを特徴とするアミド縮合用触媒。

【請求項28】 N-アルキルピリジニウムホウ酸塩が、N-アルキルピリジニウムホウ酸のハロゲン化物であることを特徴とする請求項26又は27記載のアミド縮合用触媒。

【請求項29】 N-アルキルピリジニウムホウ酸塩が、N-メチルピリジニウムホウ酸塩であることを特徴とする請求項26～28のいずれか記載のアミド縮合用触媒。

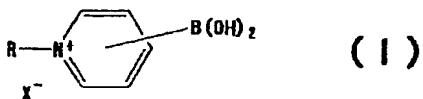
【請求項30】 N-メチルピリジニウムホウ酸塩が、N-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物であることを特徴とする請求項29記載のアミド縮合用触媒。

【請求項31】 テトラアリアルホウ酸塩が、テトラキス(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ酸塩であることを特徴とする請求項27～30のいずれか記載のアミド縮合用触媒。

【請求項32】 テトラキス(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ酸塩が、テトラキス(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ酸のアルカリ金属塩又は銀塩であることを特徴とする請求項31記載のアミド縮合用触媒。

【請求項33】 一般式(I)で表されることを特徴とするN-アルキルピリジニウムホウ酸塩。

【化1】

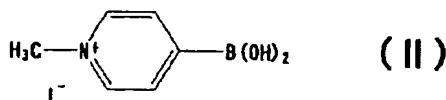


(式中、RはC1～4のアルキル基を示し、Xはハロゲン元素を示す。)

【請求項34】 一般式(I)中におけるRがメチル基であることを特徴とする請求項33記載のN-アルキルピリジニウムホウ酸塩。

【請求項35】 式(II)で表されることを特徴とするN-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物。

【化2】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アミド縮合物、特にポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドからなる縮合重合物の製造方法に係り、さらに詳しくは、N-アルキルピリジニウムホウ酸塩、又はN-アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩とからなるアミド縮合触媒を用いて、多価アミンと多価カルボン酸の混合物等を溶媒中で反応させるポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド等のアミド縮合物の製造方法や、N-アルキルピリジニウムホウ酸塩、又はN-アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩を有効成分とするアミド縮合用触媒や、新規なN-アルキルピリジニウムホウ酸塩化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミド主鎖にアミド結合を有し、耐摩擦性、弾性、耐薬品性、染色性に優れており繊維材料として大量に使用され、また、機械的性質、耐摩耗性、耐熱性、耐油性に優れ、摩擦係数が小さいため、種々の機械部品や電機部品に使われる他、フィルムとしても使用されている。ポリイミドは主鎖にイミド結合を有する最も耐熱性に優れたプラスチックの一つであり、航空機、輸送機器、電気・電子機器などにおいて信頼性が重要視される部品に使用されている。ポリアミドイミドは主鎖にアミド及びイミド結合を有し、加工性や耐摩耗性に優れ、各種成形材料や電気絶縁用ワニスとして用いられている。これらポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドの製造法としては、例えば以下に示すように、様々な方法が提案されている。

【0003】特開昭49-106597号公報には、珪素、ゲルマニウム、錫及び鉛の各化合物の少なくとも1種を重縮合触媒として、芳香族ジアミン及び芳香族ジカルボン酸ジエステルを、あるいは芳香族アミノカルボン酸エステルを無溶媒下に加熱して重縮合反応を行う高分子芳香族ポリアミドの製法が記載されている。

【0004】特開昭59-8728号公報には、芳香族アミノカルボン酸および/または芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミンとの混合物を極性溶媒中に於いて脱水触媒の存在下に約160℃以上の温度で加熱重縮合反応せしめる芳香族ポリアミドの製造法が記載されている。

【0005】特開昭61-14219号公報には、多価カルボン酸類から選ばれた1種又はそれ以上とジソシアネート類の1種又はそれ以上とをアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、及び/又はアルカリ金属炭酸水素塩から選ばれた1種又はそれ以上の触媒存在下に反応させるポリアミド及び/又はポリアミド酸の製造にお

いて、実質的にスルホレン及び／又はイソプロピルスルフォラニルエーテルを含有しないスルホランを溶媒として使用する高重合度化の容易なポリアミド及び／又はポリアミド酸の安定な製造法が記載されている。

【0006】特開平8-333450号公報には、特定の芳香族ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物の反応によりポリイミドを得る際に、水溶性エーテル化合物、水溶性アルコール化合物、水溶性アミド化合物、水溶性ケトン化合物、水から選ばれる2種以上の混合溶媒中で反応を行いポリイミド前駆体とした後、熱的又は化学的にイミド化する、残溶媒が少なく寸法安定性が良好なポリイミドの製造方法が記載されている。

【0007】特開平8-302015号公報には、特定の分子量を有し、かつ特定の構造単位からなる、広い沸点範囲の有機溶剤に溶解し、その溶解度も高く、成形加工性に優れ、軟化温度を有しながら耐熱性に優れた、ワニス、成形品等に有用なポリイミドが記載されている。

【0008】特開平8-239470号公報には、特定の芳香族ジアミンと特定の芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させることにより、低い表面自由エネルギーと高いガラス転移温度を有し、撥水撥油性でかつ耐熱性のポリイミド樹脂の製造方法が記載されている。

【0009】特開昭57-133126号公報には、三塩基性酸無水物およびジイソシアネート化合物を第3級アミン触媒の存在下で重縮合反応させるに際し、反応をスルホラン溶媒中で行うポリアミドイミドの製造方法が記載されている。

【0010】特開昭62-297329号公報には、芳香族トリカルボン酸および／または芳香族トリカルボン酸無水物と芳香族ジアミンとを脱水触媒および溶媒の存在下に加熱重縮合反応せしめて芳香族ポリアミドイミドを製造する方法において、溶媒としてニトロベンゼン、 $\alpha$ -ニトロトルエン及びベンゾニトリルから成る群より選ばれた化合物を用いる芳香族ポリアミドイミドの製造方法が記載されている。

【0011】他方、本発明者らは、3, 4, 5-トリフルオロフェニルホウ酸や3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルホウ酸等の電子求引基をもつアリールホウ酸が、カルボン酸とアミンのアミド縮合反応において触媒となることを報告している(J. Org. Chem. 1996, 61, 4196-4197)。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、加熱による直接縮合反応により、カルボン酸とアミン、特に多価カルボン酸と多価アミンから、高収率でかつ黒色への変色を伴う等の副反応を併発することなく、反応後の精製が容易なポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、特に直接重縮合反応で合成することが困難とされる芳香族ポリアミド(アラミド)、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミドの製造方法を提供することにあ

る。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】前記のように、本発明者らはアリールホウ酸がカルボン酸とアミンのアミド縮合反応において触媒となることを既に報告しているが、かかるアリールホウ酸をポリアミド製造における触媒として用いる重縮合反応の場合は、重縮合により生成するトリマーやダイマーが溶けた状態にないと重合が進まないことから、重縮合反応系における溶媒の選択が重要であり、アリールホウ酸と適当な溶媒とを組合せ用いると、加熱による直接重縮合反応により、ポリアミド、特に直接重縮合反応で合成することが困難とされる芳香族ポリアミド(アラミド)を高収率で製造し得ることや、芳香族ポリアミドの直接重縮合反応における反応温度を200℃以上で行う場合、溶媒としてペンタメチルベンゼンやm-ターフェニル等の非極性芳香族性溶媒を用いると、黒色への変色を伴う副反応を併発することが無いことを見出ししている(PCT/JPO0/01390)。

【0014】しかし、一般的にポリアミドはこれら非極性芳香族性溶媒に難溶解性であり、そのため10~30%のN-メチルピロリジノン、クレゾール等の極性溶媒を前記非極性芳香族性溶媒と混合してアミド化反応に使用していた。そこで、生成するポリアミドの大部分が溶解し、攪拌効率や重合度の向上が期待できるN-メチルピロリジノンやN-ブチルピロリジノン等の極性溶媒中においてもアミド縮重合反応活性を示す触媒について鋭意研究した結果、アミド縮合触媒として、本発明者らが新たに合成した新規化合物N-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物単独使用、あるいは該N-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物と既知化合物であるナトリウムテトラキス(3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボラートとを併用することにより、極性溶媒と非極性溶媒との混合溶媒中ばかりでなく、極性溶媒中においてもアミド化が効率よく進行することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】すなわち本発明は、カルボン酸とアミン、カルボン酸とアミンとアミノカルボン酸、又はアミノカルボン酸を、縮合触媒及び溶媒の存在下に反応させるアミド縮合物の製造方法において、縮合触媒としてN-アルキルピリジニウムホウ酸塩を用いることを特徴とするアミド縮合物の製造方法(請求項1)や、カルボン酸とアミン、カルボン酸とアミンとアミノカルボン酸、又はアミノカルボン酸を、縮合触媒及び溶媒の存在下に反応させるアミド縮合物の製造方法において、縮合触媒としてN-アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリールホウ酸塩、又はそれらの反応物を用いることを特徴とするアミド縮合物の製造方法(請求項2)や、N-アルキルピリジニウムホウ酸塩が、N-アルキルピリジニウムホウ酸のハロゲン化物であることを特徴とする請求項1

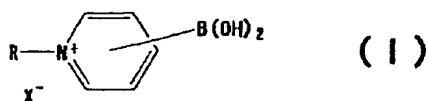
又は2記載のアミド縮合物の製造方法（請求項3）や、N-アルキルピリジニウムホウ酸塩が、N-メチルピリジニウムホウ酸塩であることを特徴とする請求項1～3のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法（請求項4）や、N-メチルピリジニウムホウ酸塩が、N-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物であることを特徴とする請求項4記載のアミド縮合物の製造方法（請求項5）や、テトラアリアルホウ酸塩が、テトラキス（3，5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ホウ酸塩であることを特徴とする請求項2～5のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法（請求項6）や、テトラキス（3，5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ホウ酸塩が、テトラキス（3，5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ホウ酸のアルカリ金属塩又は銀塩であることを特徴とする請求項6記載のアミド縮合物の製造方法（請求項7）や、カルボン酸とアミンとがそれぞれ多価カルボン酸と多価アミンであり、縮合物が縮合重合物であることを特徴とする請求項1～7のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法（請求項8）や、縮合重合物が、ポリアミド、ポリイミド又はポリアミドイミドであることを特徴とする請求項8記載のアミド縮合物の製造方法（請求項9）や、多価カルボン酸と多価アミンが、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、又は脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンのいずれかの組合せからなり、縮合重合物がポリアミドであることを特徴とする請求項8又は9記載のアミド縮合物の製造方法（請求項10）や、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、又は脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンのいずれかの組合せが、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミンであることを特徴とする請求項10記載のアミド縮合物の製造方法（請求項11）や、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミンとが、テレフタル酸とp-フェニレンジアミンであることを特徴とする請求項11記載のアミド縮合物の製造方法（請求項12）や、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、又は脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンのいずれかの組合せが、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンであることを特徴とする請求項10記載のアミド縮合物の製造方法（請求項13）や、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンとが、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンであることを特徴とする請求項13記載のアミド縮合物の製造方法（請求項14）や、多価カルボン酸と多価アミンが、芳香族テトラカルボン酸と脂肪族ジアミンからなり、縮合重合物がポリイミドであることを特徴とする請求項8又は9記載のアミド縮合物の製造方法（請求項15）や、多価カルボン酸と多価アミンが、芳香族トリカルボン酸と芳香族ジアミンからなり、縮合重

合物がポリアミドイミドであることを特徴とする請求項8又は9記載のアミド縮合物の製造方法（請求項16）や、溶媒が極性溶媒であることを特徴とする請求項1～16のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法（請求項17）や、溶媒が、極性溶媒と非極性溶媒との混合溶媒であることを特徴とする請求項1～16のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法（請求項18）や、極性溶媒と非極性溶媒との混合溶媒として、極性溶媒が30～50重量%混合されている混合溶媒を用いることを特徴とする請求項18記載のアミド縮合物の製造方法（請求項19）や、極性溶媒が、N-メチルピロリジノン、N-ブチルピロリジノン、クレゾールから選ばれる1又は2以上の溶媒であることを特徴とする請求項17～19のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法（請求項20）や、非極性溶媒が、トルエン、キシレン、メシレン、ペンタメチルベンゼン、m-ターフェニルから選ばれる1又は2以上の溶媒であることを特徴とする請求項18～20のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法（請求項21）や、反応が、脱酸素雰囲気下で行われることを特徴とする請求項1～21のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法（請求項22）や、反応が、アルゴン雰囲気下で行われることを特徴とする請求項1～22のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法（請求項23）や、反応が、200～300℃で行われることを特徴とする請求項1～23のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法（請求項24）や、反応が、150～200℃で行われることを特徴とする請求項1～23のいずれか記載のアミド縮合物の製造方法（請求項25）に関する。

【0016】また本発明は、N-アルキルピリジニウムホウ酸塩を有効成分として含有することを特徴とするアミド縮合用触媒（請求項26）や、N-アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩、又はそれらの反応物を有効成分として含有することを特徴とするアミド縮合用触媒（請求項27）や、N-アルキルピリジニウムホウ酸塩が、N-アルキルピリジニウムホウ酸のハロゲン化物であることを特徴とする請求項26又は27記載のアミド縮合用触媒（請求項28）や、N-アルキルピリジニウムホウ酸塩が、N-メチルピリジニウムホウ酸塩であることを特徴とする請求項26～28のいずれか記載のアミド縮合用触媒（請求項29）や、N-メチルピリジニウムホウ酸塩が、N-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物であることを特徴とする請求項29記載のアミド縮合用触媒（請求項30）や、テトラアリアルホウ酸塩が、テトラキス（3，5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ホウ酸塩であることを特徴とする請求項27～30のいずれか記載のアミド縮合用触媒（請求項31）や、テトラキス（3，5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ホウ酸塩が、テトラキス（3，5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ホウ酸のアルカリ金属塩又は銀塩であることを特徴とする請

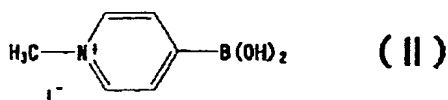
求項31記載のアミド縮合用触媒（請求項32）や、一般式（I）で表されることを特徴とするN-アルキルピリジニウムホウ酸塩（請求項33）

【化3】



（式中、RはC1～4のアルキル基を示し、Xはハロゲン元素を示す。）や、一般式【I】中におけるRがメチル基であることを特徴とする請求項33記載のN-アルキルピリジニウムホウ酸塩（請求項34）や、式【II】で表されることを特徴とするN-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物（請求項35）

【化4】



に関する。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明のアミド縮合物の製造方法は、カルボン酸とアミン、カルボン酸とアミンとアミノカルボン酸、又はアミノカルボン酸を、縮合触媒及び溶媒の存在下に反応させるアミド縮合物の製造方法において、縮合触媒としてN-アルキルピリジニウムホウ酸塩、又はN-アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリールホウ酸塩とを用いることを特徴とする。上記カルボン酸としては、1価のカルボン酸又は多価カルボン酸を例示することができ、同様に上記アミンとしては1価のアミン又は多価アミンを例示することができる。特に、多価カルボン酸と多価アミン、多価カルボン酸と多価アミンとアミノカルボン酸、又はアミノカルボン酸を、本発明のアミド縮合触媒及び溶媒の存在下に反応させることにより製造することができる縮合重合物としては、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドを挙げることができる。ポリアミドとしては、例えば芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミンから得られる芳香族アミン（アラミド）、例えば脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンから得られる脂肪族アミド、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンあるいは脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミンから得られるセミアロマチックタイプのポリアミドを挙げることができる。

【0018】本発明において用いられる多価カルボン酸としては、分子内に2以上のカルボキシル基を有するものであればどのようなものでもよく、ジカルボン酸としてはフマル酸、マロン酸、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、ピリジン-2,6-ジカルボン酸等を、トリカルボン酸としてはブ

タン-1,2,4-トリカルボン酸、シクロヘキサ-1,2,3-トリカルボン酸、ベンゼン-1,2,4-トリカルボン酸、ナフタレン-1,2,4-トリカルボン酸等を、テトラカルボン酸としてはブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、シクロブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、ベンゼン-1,2,4,5-テトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸等をそれぞれ具体的に例示することができる。そして、ポリアミドの製造にはジカルボン酸が、ポリイミドの製造にはテトラカルボン酸が、ポリアミドイミドの製造にはトリカルボン酸が通常使用される。また、多価カルボン酸は、フマル酸やシクロヘキサ-1,2,3-トリカルボン酸などの脂肪族多価カルボン酸とテレフタル酸などの芳香族多価カルボン酸に大別することができる。

【0019】本発明において用いられる多価アミンとしては、分子内に2以上のアミノ基を有するものであればどのようなものでもよく、ジアミンとしてはジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、トリレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、2,6-ジアミノナフタレン、4,4'-ビス（p-アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、4,4'-ビス（m-アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、4,4'-ビス（p-アミノフェノキシ）ベンゾフェノフェン、4,4'-ビス（m-アミノフェノキシ）ベンゾフェノフェン、4,4'-ビス（p-アミノフェニルメルカプト）ベンゾフェノン、4,4'-ビス（p-アミノフェニルメルカプト）ジフェニルスルホン等を、トリアミンとしては、4,4',4''-トリアミノトリフェニルメタン、トリアムテレン等を具体的に例示することができる。また、多価アミンは、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族多価アミンとp-フェニレンジアミンなどの芳香族多価アミンに大別することができる。

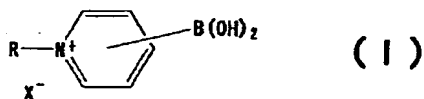
【0020】本発明において用いられるアミノカルボン酸としては、分子内にカルボキシル基とアミノ基とを有するものであればどのようなものでもよく、ω-アミノウンデカン酸、アミノドデカン酸、p-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、6-アミノナフタレン-2-カルボン酸、4-（p-アミノフェノキシ）安息香酸、3-（p-アミノフェノキシ）安息香酸、4-（m-アミノフェノキシ）安息香酸、3-（m-アミノフェノキシ）安息香酸等を具体的に例示することができる。

【0021】本発明において用いられるアミド縮合触媒

としては、一般式【I】（式中、RはC1～4のアルキル基を示し、Xはハロゲン元素を示す。）で表されるN-アルキルピリジニウムホウ酸塩、あるいはN-アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩とを有効成分とし、多価カルボン酸と多価アミン等のカルボン酸とアミン、多価カルボン酸と多価アミンとアミノカルボン酸等のカルボン酸とアミンとアミノカルボン酸、又はアミノカルボン酸を溶媒の存在下に重縮合等縮合させる反応を触媒することができるものであれば特に制限されるものではないが、アミド縮合触媒としてN-アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩を併用することや、N-アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩との反応物を用いることが好ましい。

【0022】

【化5】

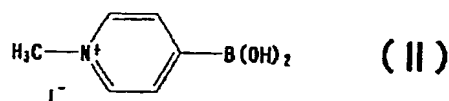


【0023】上記N-アルキルピリジニウムホウ酸塩としては、N-メチルピリジニウムホウ酸、N-エチルピリジニウムホウ酸、N-プロピルピリジニウムホウ酸、N-n-ブチルピリジニウムホウ酸、又はN-t-ブチルピリジニウムホウ酸の、塩素化物、臭素化物又はヨウ素化物等のハロゲン化物を挙げることができるが、N-4-メチルピリジニウムホウ酸ハロゲン化物、N-3-メチルピリジニウムホウ酸ハロゲン化物が好ましく、中でも式【II】で表されるN-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物を好適に例示することができる。かかるN-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物等のN-アルキルピリジニウムホウ酸塩は、例えば、文献（M. Lamo

the; P. J. Pauweis; K. Belliard; P. Schambel; S. Halazy J. Med. Chem. 1997, 40, 3542）記載の方法に準じて合成した4-ピリジンホウ酸から、文献（Eggert, H.; Frederiksen, J.; Morin, C.; Norrild, J. C. J. Org. Chem. 1999, 64, 3846）記載の方法に準じて、ホウ酸エステル類を合成し、これにハロゲン化アルカリを添加して加水分解することにより合成することができる。

【0024】

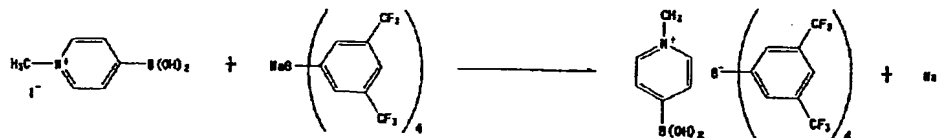
【化6】



【0025】上記テトラアリアルホウ酸塩としては、テトラキス（3，5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ホウ酸のアルカリ金属塩又は銀塩を例示することができ、より具体的には、ナトリウムテトラキス（3，5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ボラート、カリウムテトラキス（3，5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ボラート等を挙げることができる。かかるナトリウムテトラキス（3，5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ボラート等は、文献（Brookhart, M.; Grant, B.; Volpe, A. F. Jr. Organometallics 1992, 11, 3920）記載の方法に準じて合成することができる。また、上記N-アルキルピリジニウムホウ酸塩とテトラアリアルホウ酸塩との反応物としては、以下に示すN-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物とナトリウムテトラキス（3，5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ボラートとの反応式により得られる反応物を具体的に示すことができる。

【0026】

【化7】



【0027】上記アミド縮合触媒を用いた本発明のアミド縮合物の製造方法は、前記多価カルボン酸と多価アミンをモノマーとする縮合重合物の製造に適用した場合特に有利であり、かかる縮合重合物としては、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジアミン、又は脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンのいずれかの組合せを用いたポリアミド、例えば、テレフタル酸とp-フェニレンジアミンを用いたアラミドや、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンを用いたナイロン6，6や、芳香族テトラカルボン酸と脂肪族ジアミンを用いたポリイミドや、芳香族トリカルボン酸と芳香族ジアミンを用いたポリアミドイミド等を例示することができる。

【0028】本発明のアミド縮合物の製造方法における溶媒としては特に制限されるものではないが、極性溶媒あるいは極性溶媒と非極性溶媒との混合溶媒を例示することができ、極性溶媒と非極性溶媒との混合溶媒を用いる場合、極性溶媒が30～50重量%混合されている混合溶媒を用いることが好ましい。上記極性溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（N-メチル-2-ピロリドン）、N-ブチル-2-ピロリドン（N-ブチル-2-ピロリドン）、N-エチル-2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-ピロリドン、クレゾール、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、ニトロベンゼン、ベンゾニト



リル、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、フェノール等を例示することができ、また、非極性溶媒としては、ペンタメチルベンゼン、m-ターフェニル、キシレン、トルエン、メシチレン、ベンゼン、エチルベンゼン、1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、o-ジクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、ナフタレン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン（テトラリン）を例示することができる。

【0029】本発明のアミド縮合物の製造方法における縮合反応は、脱酸素雰囲気下あるいはアルゴン雰囲気下で行うことが好ましい。脱酸素雰囲気は不活性ガスの存在下で反応を行うことにより達成することができる。アルゴン雰囲気は、アルゴンを流下しながら縮合反応を行うことが好ましく、反応中アルゴン雰囲気とすることで、脱水と脱酸素雰囲気が同時に達成できる。芳香族多価カルボン酸と芳香族多価アミンとを重縮合する重縮合反応においては、攪拌下200~300℃、好ましくは300℃で行うことができ、他方、1価のカルボン酸と1価のアミンとを縮合する縮合反応や、脂肪族多価カルボン酸と脂肪族多価アミンとを重縮合する重縮合反応においては、攪拌下150~200℃、好ましくは150℃で行うことができる。これらの縮合反応によって得られるアミドや、重縮合反応によって得られるポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドの精製は、従来公知の方法で行うことができる。また、本発明によると、副反応が生じていないことから、従来法に比してその精製が非常に容易である。

#### 【0030】

【実施例】本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の技術的範囲は、下記実施例により何ら制限を受けるものではない。

実施例1（N-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物の合成）

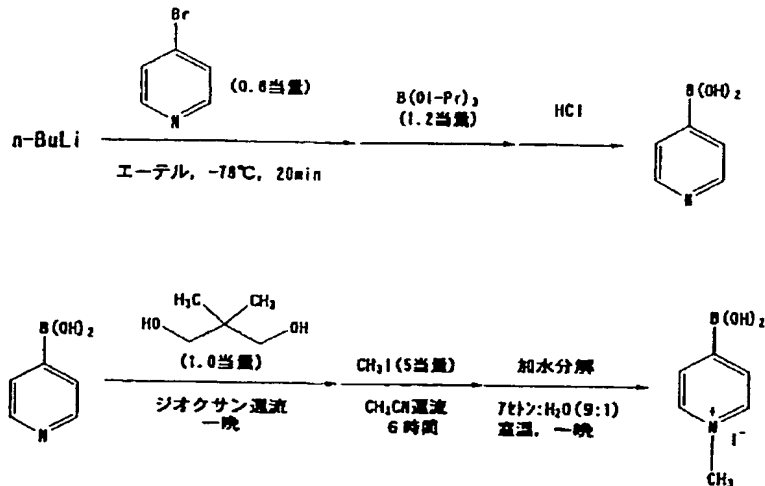
N-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物を以下に示す反応式により合成した。マグネティックスターラーチップを装備した丸底フラスコ上に、水素化カルシウムを入れたソックスレー管を設置する。このフラスコ中で、前記文献（J. Med. Chem. 1997, 40, 3542）に従い、n-ブチルリチウムと4-ピリジン臭素化物とから

4-ピリジンホウ酸を合成した。この4-ピリジンホウ酸（1mmol、123.0mg）を無水ジオキサン（5ml）中に分散させ、1当量のネオペンチルグリコール（104.2mg）を加え、この混合物を3時間加熱還流させた後、ジオキサンを濃縮除去することによって、定量的に相当するホウ酸エステル（白色粉末、191mg）を得た。このホウ酸エステルのプロトンNMRの結果を以下に示す。<sup>1</sup>H-NMR（300MHz、DMSO-d<sub>6</sub>）、 $\delta$ : 0.944（s、6H、グリコール上のメチル基）、3.762（s、4H、グリコール上のメチレン）、7.549, 7.554, 7.563, 7.568（dd、2H、ピリジン環上の2位）、8.558, 8.562, 8.571, 8.576（dd、2H、ピリジン環上の3位）。

【0031】次に上記ホウ酸エステルを同じフラスコ中でアセトニトリル（5ml）中に溶解させ、これに5当量のヨウ化メチル（312 $\mu$ l）を加えた混合溶液を3時間加熱還流させた。加熱後すぐに反応溶液は黄色になり、3時間後、アセトニトリルを濃縮除去し、残った黄色の固形物をアセトン-水混合溶媒（9ml-1ml）に溶解させ、この溶液を室温で一晩かき混ぜた。その後アセトンを濃縮除去し、残った水溶液をエーテル（20ml）で最低10回以上抽出した。このとき、TLCにてグリコールが水相に残っていないかモニターしながら行った。グリコールを抽出除去した後、水相を分取し、水を濃縮除去して、残った黄色の固形物をメタノール（2ml）に溶解させ、過剰のエーテルを加え、生成物を分散させた。しばらく室温でかき混ぜた後、生成物はペーストとしてフラスコ壁に粘着するので、上澄みを除去する操作を2回繰り返した後、生成物を真空中で乾燥させることで、淡黄色の固形物を得た（185.5mg、収率70%）。そのプロトンNMRの以下の結果から、この淡黄色の固形物がN-メチル-4-ピリジニウムホウ酸ヨウ化物であることを確認した。<sup>1</sup>H-NMR（300MHz、DMSO-d<sub>6</sub>）、 $\delta$ : 4.214（s、3H、メチル基）、7.48（br、2H、ピリジン環上の2位）、8.55（br、2H、ピリジン環上の3位）。

#### 【0032】

【化8】



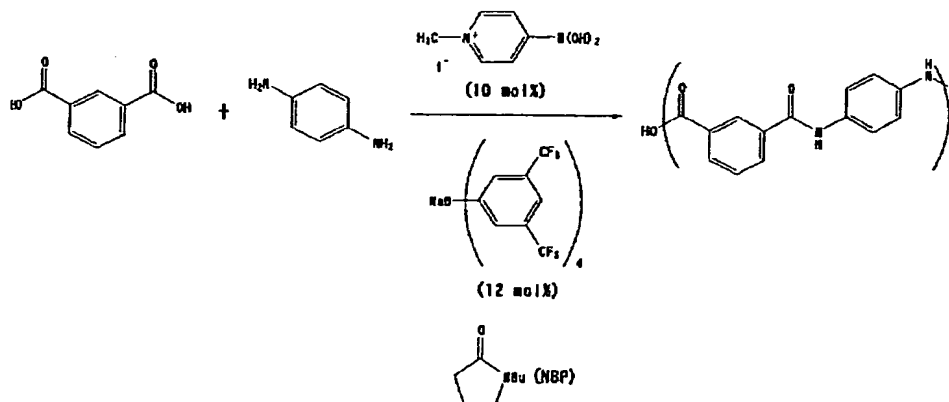
### 【0033】実施例2（アラミドの合成）

以下の反応式に示される重縮合反応によりアラミドを合成した。イソフタル酸（2mmol、332.4mg）、p-フェニレンジアミン（2mmol、216.4mg）、ナトリウムテトラキス（3,5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ボレート（0.24mmol、212.8mg）、N-メチル-4-ピロリジニウムホウ酸ヨウ化物（0.2mmol、42.8mg）、N-ブチル-2-ピロリジノン（2ml）の混合物をシュレンクに入れ、300℃で3日間攪拌した。その間、脱水するためにアルゴンをやつくり流し続けた（約20m

l/min）。反応終了後、室温まで冷却し、N-ブチル-2-ピロリジノンを減圧蒸留することにより除去した。残留した固体にアセトン50mlを加えて濾過することで粉末状のアラミドの粗生成物を得た。更に、この粗生成物をメタノール（50ml）中で1時間加熱還流した後、室温まで冷却し、濾過する操作を3回繰り返すことで精製した。最後に、減圧下100℃で1時間加熱乾燥して目的とするアラミドを得た（469.9mg、収率99%）。

【0034】

【化9】



### 【0035】

【発明の効果】本発明によると、加熱による直接重縮合反応により、多価カルボン酸と多価アミン等から、高収率でかつ黒色への変色を伴う等の副反応を併発することなく、反応後の精製が容易なポリアミド、ポリイミド、

ポリアミドイミド、特に直接重縮合反応で合成することが困難とされる芳香族ポリアミド（アラミド）芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミドを高収率で製造することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J001 DA01 DB01 DC14 DC16 EA16  
EA17 EA26 EA27 EA28 EA29  
EB04 EB05 EB08 EB09 EB36  
EB37 EB57 EC08 EC46 EE64A  
EE85D FA03 FB03 FC03  
GA13 GB02 GB20 JB27  
4J043 PA02 QB31 QB32 RA05 RA34  
RA35 SA06 SA07 SB01 TA13  
TA14 TB01 UA022 UA042  
UA121 UA122 UA131 UA132  
UA261 UA262 UB011 UB012  
UB121 UB122 UB151 UB152  
UB281 UB301 XA03 XA14  
XA16 XA17 XA18 XA19 XA40  
XB21 ZA27